

**N,N'-Bis-(β -hydroxyäthyl)-terephthalsäurediamid,
N,N'-Terephthaloyl-bis-(ω -aminocarbonsäuren)
und N,N'-Terephthaloyl-bis-(aminoaryl-
carbonsäuren)**

Von HELMUT ZINNER, GEORG SYCH und WERNER LUDWIG

Inhaltsübersicht

N,N'-Bis-(β -hydroxyäthyl)-terephthalsäurediamid, N,N'-Terephthaloyl-bis-(ω -aminocarbonsäuren) und N,N'-Terephthaloyl-bis-(aminoarylcavonsäuren) werden dargestellt, letztere in ihre Methylester übergeführt. Die Stabilität der Verbindungen bei höheren Temperaturen wird untersucht.

Als Komponente für die Darstellung von Polyesteramiden interessierte uns das N,N'-Bis-(β -hydroxyäthyl)-terephthalsäurediamid (I). Die Verbindung wurde schon aus Äthanolamin und Terephthalsäurediäthylester¹⁾ oder Terephthalsäuredimethylester²⁾ durch Erhitzen dargestellt. Wir fanden, daß sich das Diamid I am besten gewinnen läßt, wenn man Terephthalsäuredimethylester und Äthanolamin in einem Mol-Verhältnis 1:2,2 im Laufe von 3 Stunden von 100° an bis auf 165° erhitzt und das Rohprodukt aus Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute an reiner Verbindung beträgt 77% der Theorie. Das Diamid I läßt sich auch aus Terephthaloylchlorid und Äthanolamin in Äther darstellen. Die Ausbeute liegt hier jedoch tiefer (66% d. Th.).

Zur Charakterisierung führten wir I mit Acetylchlorid und mit Benzoylchlorid in Pyridin in das N,N'-Bis-(β -acetoxyäthyl) (II) bzw. in das N,N'-Bis-(β -benzoyloxyäthyl)-terephthalsäurediamid (III) über. Durch Behandeln von I mit Thionylchlorid erhält man das N,N'-Bis-(β -chloräthyl)-terephthalsäurediamid (IV). Nebenbei sei bemerkt, daß diese Verbindung, die dem N-Lost-Typ angehört, cytostatische Wirksamkeit besitzt.

Das bei 229—230° schmelzende Diamid I beginnt sich schon beim Erhitzen einige Grade über dem Schmelzpunkt unter Gelbfärbung zu zersetzen; beim Erhitzen auf 255° tritt rasch Zersetzung unter Ver-

¹⁾ Amerikanische Viskose Corp., Brit. Pat. 671141; Chem. Abstr. 47, 4915 (1953).

²⁾ K. THENIUS u. E. SCHRÖDER, Chem. Techn. (Berlin) 5, 614 (1953); Chem. Abstr. 48, 11088 (1954). Plaste und Kautschuk 2, 245 (1955); Chem. Abstr. 51, 8471 (1957).

kohlung ein. Das Diacetat II ist beständiger; bei 250° tritt Gelbfärbung bei 280° Braunfärbung unter Zersetzung ein.



I: R = OH

III: R = OCOC₆H₅

II: R = OCOCH₃

IV: R = Cl.

Vom Typ der N,N'-Terephthaloyl-bis-(ω-aminocarbonsäuren) (V) kennt man seit langer Zeit die N,N'-Terephthaloyl-bis-(aminoessigsäure)³⁾; kürzlich wurde in einem Patent auch die Darstellung der N,N'-Terephthaloyl-bis-(ε-aminocaprinsäure) angegeben⁴⁾. Die N,N'-Terephthaloyl-bis-(ω-aminocarbonsäuren) lassen sich gut darstellen, indem man die Lösung einer Aminosäure in verdünnter Natronlauge bei 20° mit Terephthaloylchlorid rührt, das Rohprodukt mit verdünnter Schwefelsäure ausfällt und umkristallisiert. Die reinen Verbindungen erhält man mit Ausbeuten von 53–74% der Theorie. Einzelne Vertreter sind in Tab. 1 mit Angabe von Schmelzpunkten und Zersetzungstemperaturen aufgeführt. Innerhalb der homologen Reihe nehmen die Schmelzpunkte ab. Der erste Vertreter zersetzt sich bei 235–238°, ohne zu schmelzen. Die Verbindungen V sind in allen üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Dimethylformamid und Pyridin schwer löslich, sie lösen sich unter Salzbildung in verdünnten Laugen oder in konzentrierten Mineralsäuren.

Tabelle 1

Schmelzpunkte und Zersetzungstemperaturen von N,N'-Terephthaloyl-bis-(ω-aminocarbonsäuren)

N,N'-Terephthaloyl-bis-(ω-aminocarbonsäuren)	Schmp. °C	Gelbfärbung bei °C	Braunfärbung bei °C
-(aminoessigsäure)	—	235	238
-(β-aminopropionsäure)	257—259	261	—
-(γ-aminobuttersäure)	231—233	235	255
-(δ-aminovaleriansäure)	235—237	240	260
-(ε-aminocaprinsäure)	213—215	250	270
-(ϑ-aminopclargonsäure)	200—202	255	280

Die N,N'-Terephthaloyl-bis-(ω-aminocarbonsäuren) (V) lassen sich durch Kochen in Methanol bei Gegenwart von Schwefelsäure mit guten

³⁾ W. ALEXANDER, Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 3105 (1894).

⁴⁾ M. COENEN, C. NAGEL, u. W. HECHELHAMMER, D. B. P. 959227; Chem. Abstr. 53, 3778 (1959).

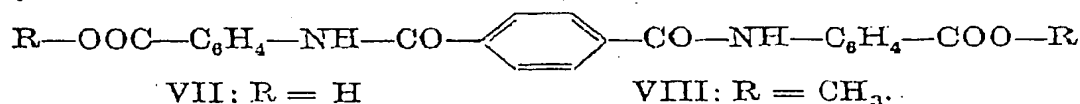
Ausbeuten in die N,N'-Terephthaloyl-bis-(ω -aminocarbonsäuremethylester) (VI) überführen. Diese Ester kann man auch aus Terephthaloylchlorid und ω -Aminocarbonsäurenmethylestern bei Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat-Lösung als säurebindendes Mittel darstellen. Die Ausbeuten liegen hier aber wesentlich tiefer (7–35% d. Th.) als bei dem zuvor genannten Verfahren (65–89% d. Th.). In Tab. 2 sind für die einzelnen Vertreter die Schmelzpunkte und Zersetzungstemperaturen angegeben.



Tabelle 2
Schmelzpunkte und Zersetzungstemperaturen von
N,N'-Terephthaloyl-bis-(ω -aminocarbonsäure-
methylestern)

N,N'-Terephthaloyl-bis- (ω -aminocarbonsäure- methylester)	Schmp. °C	Gelb- färbung bei °C	Braun- färbung bei °C
-(aminoessigsäure)	159–160	245	270
-(β -aminopropionsäure)	210–211	260	280
-(γ -aminobuttersäure)	173–174	255	285
-(δ -aminovaleriansäure)	181–182	260	280
-(ϵ -aminocaprionsäure)	164–165	265	280
-(ϑ -aminopelargonsäure)	150–152	265	280

Verbindungen vom Typ der N,N'-Terephthaloyl-bis-(aminoarylcarbonsäuren) (VII) lassen sich gut aus Terephthaloylchlorid und Aminoarylcarbonsäuren in Äther bei Gegenwart von etwas Pyridin darstellen. Die so aus o-Aminobenzoessäure erhaltene N,N'-Terephthaloyl-bis-(o-aminobenzoessäure) kann durch Umkristallisieren aus Dimethylformamid/Wasser leicht gereinigt werden. Die Reinigung der entsprechenden p-Verbindung bereitet wegen ihrer geringen Löslichkeit in allen Lösungsmitteln und wegen des fehlenden Kristallisationsvermögens große Schwierigkeiten; wir erhielten sie schließlich durch Umfällen aus Dimethylformamid und Wasser analysenrein als schwach bräunliches, amorphes Pulver. Die beiden Verbindungen VII sind beim Erhitzen sehr stabil, die o-Verbindung schmilzt ohne Zersetzung bei 319–321°, die amorphe p-Verbindung zersetzt sich erst beim Erhitzen über 400°.



Wir versuchten, die Verbindungen VII durch Kochen in Methanol bei Gegenwart von Schwefelsäure in die N,N'-Terephthaloyl-bis-(aminocarbonylsäuremethylester) (VIII) überzuführen. Es wurden jedoch die eingesetzten Säuren VII immer unverändert zurückgewonnen. Die Reaktion findet wahrscheinlich nicht statt, weil die Verbindungen VII in Methanol zu wenig löslich sind. Die gewünschten Ester VIII erhielten wir schließlich durch Umsetzung von Terephthaloylchlorid und o- bzw. p-Aminobenzoesäuremethylester in Äther bei Gegenwart von Triäthylamin als säurebindendes Mittel. Die Ausbeuten liegen bei 52 bzw. 65% der Theorie. Die Verbindungen sind sehr stabil, sie schmelzen unzerlegt bei 278–280° bzw. 352–353°.

Beschreibung der Versuche

N,N'-Bis-(β -hydroxyäthyl)-terephthalsäurediamid (I)

a) Ein Gemisch von 194,2 g (1 Mol) gepulvertem Terephthalsäuredimethylester und 134,4 g (2,2 Mol) Äthanolamin wird in einem Ölbad langsam erhitzt. Bei 100° setzt die Methanolabspaltung ein, die im Laufe von 3 Stunden unter langsamer Temperaturerhöhung bis auf 165° vervollständigt wird. Die abdestillierte Methanolmenge beträgt 62 g (97% d. Th.). Das Rohprodukt wird aus Wasser unter Verwendung von Aktivkohle umkristallisiert. Ausbeute 193,6 g (77% d. Th.), Nadeln, Schmp. 229–230°, Lit.¹⁾: 227–229°.

b) Zu einer Lösung von 20,3 g (0,1 Mol) Terephthaloylchlorid in 400 cm³ Äther gibt man bei 0° unter Rühren tropfenweise 24,6 g (0,4 Mol) Äthanolamin hinzu, rührt weitere 2 Stunden, saugt ab, wäscht den Rückstand zweimal mit je 60 cm³ kaltem Wasser und kristallisiert dann aus heißem Wasser unter Verwendung von Aktivkohle um. Ausbeute 16,7 g (66% d. Th.), Schmp. 228–229,5°.

N,N'-Bis-(β -acetoxyäthyl)-terephthalsäurediamid (II)

Zu einem Gemisch von 2,52 g (0,01 Mol) gepulvertem I und 40 cm³ Pyridin läßt man bei 20° unter Rühren 1,56 cm³ (0,022 Mol) Acetylchlorid zutropfen, rührt weitere 3 Stunden, filtriert, destilliert das Pyridin ab, läßt das zurückbleibende Öl erstarren, verreibt die Kristallmasse mit Eiswasser, saugt ab und kristallisiert aus Wasser unter Verwendung von Aktivkohle um. Ausbeute 1,97 g (54% d. Th.), Blättchen, Schmp. 165–166°, Lit.¹⁾: Schmp. 165°.

N,N'-Bis-(β -benzoyloxyäthyl)-terephthalsäurediamid (III)

Die Verbindung wird mit 2,42 cm³ (0,021 Mol) Benzoylchlorid dargestellt, wie zuvor angegeben; man gießt jedoch das Reaktionsgemisch in 500 cm³ Eiswasser, ohne zuvor das Pyridin abzudestillieren, läßt 16 Stunden stehen, saugt das Rohprodukt ab und kristallisiert aus Eisessig um. Ausbeute 3,32 g (72% d. Th.), Kristallpulver, Schmp. 216–217°, Lit.⁵⁾: Schmp. 211°.

N,N'-Bis-(β -chloräthyl)-terephthalsäurediamid (IV)

Man erhitzt 2,52 g I und 10 cm³ Thionylchlorid in 30 cm³ Chloroform 2 Stunden unter Rückfluß, destilliert das Chloroform und das überschüssige Thionylchlorid im

H. ZINNER, G. SYCH u. W. LUDWIG, N,N'-Bis-(β -hydroxyäthyl)-terephthalsäurediamid 151

Vakuum ab, nimmt den Rückstand wieder in 30 cm³ Chloroform auf, dampft erneut im Vakuum ein, verreibt den Rückstand mit 50 cm³ Wasser, läßt 16 Stunden stehen, saugt ab und kristallisiert aus Methanol unter Verwendung von Aktivkohle um. Ausbeute 1,84 g (64% d. Th.), Prismen, Schmp. 213—214,5°.

$C_{12}H_{14}Cl_2N_2O_2$ (289,2) ber.: C 49,84; H 4,88; N 9,68;
gef.: C 50,10; H 5,06; N 9,62.

Darstellung der N,N'-Terephthaloyl-bis-(ω -aminocarbonsäuren) (V)

Man rührt eine Lösung von 0,02 Mol einer Aminosäure in 40 cm³ 4proz. Natronlauge bei 15—20° 3 Stunden mit 2,03 g (0,01 Mol) Terephthaloylchlorid, verdünnt anschließend mit 50 cm³ Wasser, filtriert, fällt das Rohprodukt durch Zugabe von 20proz. Schwefelsäure bis zu einem pH-Wert von 1—2 aus, saugt ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert unter Verwendung von Aktivkohle um. Die Schmelzpunkte der Verbindungen sind aus Tab. 1 zu entnehmen.

N,N'-Terephthaloyl-bis-(aminoessigsäure)³): Ausbeute 2,07 g (74% d. Th.), Prismen aus Wasser.

N,N'-Terephthaloyl-bis-(β -aminopropionsäure): Ausbeute 2,02 g (66% d. Th.), Nadeln aus Dimethylformamid/Wasser (1:3).

$C_{14}H_{18}N_2O_6$ (308,3) ber.: C 54,54; H 5,23; N 9,09;
gef.: C 54,45; H 5,42; N 8,91.

N,N'-Terephthaloyl-bis-(γ -aminobuttersäure): Ausbeute 2,26 g (67% d. Th.), Blättchen aus Dimethylformamid/Wasser (1:3).

$C_{16}H_{20}N_2O_6$ (336,3) ber.: C 57,14; H 5,99; N 8,33;
gef.: C 56,96; H 5,69; N 8,34.

N,N'-Terephthaloyl-bis-(δ -aminovaleriansäure): Ausbeute 2,62 g (72% d. Th.), Blättchen aus Dimethylformamid/Wasser (1:3).

$C_{18}H_{24}N_2O_6$ (364,4) ber.: C 59,33; H 6,64; N 7,69;
gef.: C 59,04; H 6,76; N 7,39.

N,N'-Terephthaloyl-bis-(ε -aminocaprionsäure)⁴): Ausbeute 2,75 g (70% d. Th.), Blättchen aus Dimethylformamid/Wasser (2:5).

N,N'-Terephthaloyl-bis-(ϑ -aminopelargonsäure): Ausbeute 2,53 g (53% d. Th.), Blättchen aus n-Butanol.

$C_{26}H_{40}N_2O_6$ (476,6) ber.: C 65,52; H 8,46; N 5,88;
gef.: C 65,68; H 8,54; N 6,09.

Darstellung der N,N'-Terephthaloyl-bis-(ω -aminocarbonsäuremethylester) (VI)

0,01 Mol einer Verbindung V wird mit 32 cm³ Methanol und 0,3 cm³ konz. Schwefelsäure 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann kühlt man auf -10°, saugt das Rohprodukt ab, wäscht mit Eiswasser nach und kristallisiert um. Da der Terephthaloyl-bis-(aminoessigsäuremethylester) in Methanol relativ gut löslich ist, destilliert man bei seiner Isolierung zunächst 20 cm³ Methanol ab, ehe man das Rohprodukt durch Abkühlen auf -10° auskristallisieren läßt. Die Schmelzpunkte der Verbindungen sind aus Tab. 2 zu entnehmen.

⁵) R. T. K. CORNWELL, Amer. Pat. 2824017; Chem. Abstr. 52, 8555 (1958).

N,N'-Terephthaloyl-bis-(aminoessigsäuremethylester)⁴⁾: Ausbeute 2,14 g (70% d. Th.), Blättchen aus Wasser.

N,N'-Terephthaloyl-bis-(β -aminopropionsäuremethylester): Ausbeute 2,62 g (78% d. Th.), Blättchen aus Methanol.

$C_{16}H_{20}N_2O_6$ (336,3) ber.: C 57,14; H 5,99; N 8,33;
gef.: C 57,41; H 5,72; N 8,60.

N,N'-Terephthaloyl-bis-(γ -aminobuttersäuremethylester): Ausbeute 2,95 g (81% d. Th.), Blättchen aus Methanol.

$C_{18}H_{24}N_2O_6$ (364,4) ber.: C 59,33; H 6,64; N 7,69;
gef.: C 59,24; H 6,49; N 7,90.

N,N'-Terephthaloyl-bis-(δ -aminovaleriansäuremethylester): Ausbeute 3,46 g (88% d. Th.), Blättchen aus Methanol.

$C_{20}H_{28}N_2O_6$ (392,4) ber.: C 61,22; H 7,19; N 7,14;
gef.: C 61,42; H 6,90; N 7,38.

N,N'-Terephthaloyl-bis-(ϵ -aminocaprionsäuremethylester)⁴⁾: Ausbeute 3,75 g (89% d. Th.), Blättchen aus Methanol.

N,N'-Terephthaloyl-bis-(ϑ -aminopelargonsäuremethylester): Ausbeute 3,30 g (65% d. Th.), Kristallpulver aus Methanol.

$C_{28}H_{44}N_2O_6$ (504,6) ber.: C 66,64; H 8,79; N 5,55;
gef.: C 66,38; H 8,50; N 5,78.

Darstellung der N,N'-Terephthaloyl-bis-(aminoarylcarsbonsäuren) (VII)

Man löst 2,74 g (0,02 Mol) einer Aminobenzoesäure in 200 cm³ Äther, fügt 2,0 cm³ Pyridin und unter Rühren eine Lösung von 2,03 g (0,01 Mol) Terephthaloylchlorid in 30 cm³ Äther hinzu, rührt weitere 3 Stunden bei 20°, saugt die festen Bestandteile ab, verrührt diese mit 50 cm³ Wasser, läßt 16 Stunden stehen, saugt ab und kristallisiert bzw. fällt um.

N,N'-Terephthaloyl-bis-(o-aminobenzoesäure): Ausbeute 1,89 g (47% d. Th.), Prismen aus Dimethylformamid/Wasser (20:1), Schmp. 319–321°.

$C_{22}H_{10}N_2O_6$ (404,4) ber.: C 65,34; H 3,99; N 6,93;
gef.: C 65,52; H 4,22; N 6,85.

N,N'-Terephthaloyl-bis-(p-aminobenzoesäure): Ausbeute 2,63 g (65% d. Th.), das amorphe Rohprodukt wird gereinigt, indem man bei 20° in Dimethylformamid löst, mit Wasser ausfällt, abfiltriert, mit Wasser, Methanol und Äther wäscht und im Vakuum trocknet. Man erhält ein schwach bräunliches, amorphes Pulver.

$C_{22}H_{16}N_2O_6$ (404,4) ber.: C 65,34; H 3,99; N 6,93;
gef.: C 65,07; H 4,12; N 7,04.

Darstellung der N,N'-Terephthaloyl-bis-(aminoarylcarsbonsäuremethylester) (VIII)

Man setzt eine Lösung von 3,02 g (0,02 Mol) eines Aminobenzoesäuremethylesters in 150 cm³ Äther bei Gegenwart von 3,0 cm³ Triäthylamin mit einer Lösung von 2,03 g (0,01 Mol) Terephthaloylchlorid in 30 cm³ Äther um und arbeitet auf, wie zur Darstellung von VII angegeben.

H. ZINNER, G. SYCH u. W. LUDWIG, N,N'-Bis-(β -hydroxyäthyl)-terephthalsäurediamid 153

N,N'-Terephthaloyl-bis-(o-aminobenzoessäuremethylester): Ausbeute 2,15 g (52% d. Th.), Nadeln aus Dimethylformamid/Wasser (20:1), Schmp. 278—280°.

$C_{24}H_{20}N_2O_6$ (432,4) ber.: C 66,66; H 4,68; N 6,48;
gef.: C 66,88; H 4,82; N 6,76.

N,N'-Terephthaloyl-bis-(p-aminobenzoessäuremethylester): Ausbeute 2,80 g (65% d. Th.), Blättchen aus Dimethylformamid/Wasser (20:1), Schmp. 352—353°.

$C_{24}H_{20}N_2O_6$ (432,4) ber.: C 66,66; H 4,68; N 6,48;
gef.: C 66,66; H 4,84; N 6,77.

Rostock, Institut für Organische Chemie der Universität,
Premnitz, VEB Chemiefaserwerk „Friedrich Engels“.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Oktober 1961.